

JA 0048294

APR 1979

JA-04-1117

39052B/21

E13 G04 R16

TOPP 22.09.77

E(7-A2, 25-E, 35-U) G(4-B).

173

TOPPAN PRINTING KK

*J5 4048-294

22.09.77-JA-114169 (16.04.79) G01n-31/22

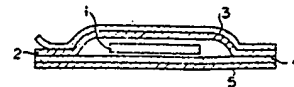
Oxygen-sensitive compsn. for food, etc. - contains methylene blue and a reducing agent rendering it colourless in water, to indicate amt. of adsorbed oxygen

The compsn. contains 1 pt. wt. methylene blue and < 50 pts. wt. reducing agent capable of rendering methylene blue colourless in the presence of water. The compsn. is coloured by oxygen. An aq. soln. of the indicator is impregnated into a porous carrier.

The activity of oxygen adsorbent, used for the prevention of oxidative deterioration of processed foods, etc., can be easily and visibly judged by the colour of the compsn. The presence of oxygen in packaged food, etc. can easily be checked by the colour of the indicator (colourless to blue).

Pref., methylene blue is $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$, $2C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$, etc.; and the reducing agent is hydrosulphite, l-ascorbic acid, ferrous sulphate, ferrous chloride etc.

(5pp50)



J54048294

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54-48294

⑬Int. Cl.²

識別記号

⑭日本分類

庁内整理番号

⑮公開 昭和54年(1979)4月16日

G 01 N 31/22

1 1 2

113 A 2

6514-2G

発明の数 3

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑯感酸素組成物及び酸素吸収剤の能力判定用インジケイター

川口市元郷1の2の8の508

⑰発明者 川村雄二

東京都中野区弥生町3の30の3

⑱特 願 昭52-114169

⑲出 願 人 凸版印刷株式会社

⑳出 願 昭52(1977)9月22日

東京都台東区台東1丁目5番1号

㉑発明者 中村八郎

㉒代理人 弁理士 鈴江武彦 外3名

市川市伊勢宿63

同 中沢則夫

明 細 書

1. 発明の名称

感酸素組成物及び酸素吸収剤の能力判定用インジケイター

2. 特許請求の範囲

(1) メチレンブルーとこのメチレンブルーを水の存在下で略無色に変えうる量の還元剤とを含み、酸素を感知して呈色する感酸素組成物、

(2) 1重量部のメチレンブルーと50重量部以下の還元剤を含む特許請求の範囲第1項記載の感酸素組成物。

(3) メチレンブルーとこのメチレンブルーを水の存在下で略無色に変えうる量の還元剤とを含む水溶液を多孔性の支持体に含浸させてなる酸素吸収剤の能力判定用インジケイター。

(4) メチレンブルーと、このメチレンブルーを水の存在下で略無色に変えうる量の還元剤と、水溶性樹脂バインダーとを含む組成物を支持体に印刷又は塗布してなる酸素吸収剤の能力判定用インジケイター。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般に脱酸素剤と称している酸素吸収剤の能力を判定するためのインジケイター、及びこれに使用する酸素に感じて呈色する組成物に関する。

現在、数種の酸素吸収剤が市販され、加工食品等の酸化防止、鮮度保持の目的でその食品の包装内に同封する形態で使用されている。しかし、包装内の酸素が酸素吸収剤によつて実際十分に除去されているか否かを判断する手段はなく、極めて不便なばかりか包装が不完全なため外気が流入している場合等を発見できず安全面から考えても極めて危険であつた。更にまた、長期保存によつて能力低下した酸素吸収剤を同封した場合にもこの能力低下を察見できず、食品衛生上大きな問題となつていた。

本発明は上記欠点に鑑みてなされたものであり、酸素を感知して呈色する感酸素組成物、及び酸素吸収剤の保存中における酸素吸収能力の有無または使用中においては包装内に酸素が存

在するか否かを上記組成物を用いることによつて色の变化により検知することのできる酸素吸収剤の能力判定用インジケイターを提供する。

本発明に係る感酸素組成物はメチレンブルーとこのメチレンブルーを水の存在下で略無色に変えうる量の還元剤を含む。ここで言うメチレンブルーは $C_{16}H_{18}C_4N_3S \cdot 3H_2O$ で表わされる塩酸塩、 $2C_{16}H_{18}C_4N_3S \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$ で表わされる塩化亜鉛複塩のほか、 $C_{16}H_{18}BrN_3S$ で表わされる臭化物等も含まれる。還元剤としてはハイドロサルファイト、L-アスコルビン酸、硫酸第一鉄、塩化第一鉄等の無色に近いものが好ましい。その使用量は、例えばメチレンブルーの青色水溶液が略無色になる程度の量でよい。強い還元剤、例えばハイドロサルファイトではメチレンブルーの1重量部に対して50重量部以下が好ましく、0.5重量部以下がより好ましい。この組成物は無酸素状態では水分の存在下に無色であるが、酸素存在状態では青色を呈する。

もよい。延伸ポリプロピレンフィルム2と塩化ビニルアクリルエチレンフィルム3との層間強度を10~100g/15mmとし、延伸ポリプロピレンフィルム2の厚さを10~25μとすれば更に好ましい剝離性が得られる。使用時にはフィルム3を剝離してガス透過性のフィルム2を露出させてから酸素吸収剤と共に食品等の包装内に同封する。上記具体例以外であつても、水蒸気・ガス不透過性のフィルム2の少なくとも一部を剝離してガス透過性フィルムを露出させることのできる包被体であれば使用可能である。

第2図にはインジケイターの他の具体例を示す。このインジケイターはメチレンブルーと還元剤及び水溶性樹脂バインダーを含む感酸素組成物を紙等の支持体に印刷したものであり、同時に酸素吸収剤の容器となつてゐる。感酸素組成物の印刷物6を有する和紙等の支持体7は印刷物6と反対側にポリエチレン等の熱溶解性の開孔した樹脂フィルム8を融着するか又は不織布を貼り合せて袋状とされる。この袋内に酸素

この感酸素組成物を支持体に適用してなる酸素吸収剤の能力判定用インジケイターは酸素吸収剤と共に食品等の包装内に置かれ、酸素吸収剤の能力低下等によつて包装内に酸素が存在した場合に青色を呈する。

かかるインジケイターの具体例を第1図に示す。インジケイター1は口紙、ガーゼ、脱脂綿等の多孔性セルロース物質、不織布、ポリ-2-ヒドロキシエチルメタアクリレート等の多孔性合成樹脂などにメチレンブルーと還元剤との水溶液を含浸させたものである。このインジケイター1は溶媒としての水を含む。更に、このインジケイター1は水蒸気・ガス不透過性の包被体中に使用直前まで保存される。好ましくは、ガス透過性の延伸ポリプロピレンフィルム2と水蒸気・ガス不透過性の塩化ビニルアクリルエチレンフィルム3との剝離可能な複合フィルムで少なくとも片面を形成した包被体であり、他面は無延伸ポリプロピレンフィルム4と塩化ビニルアクリルエチレンフィルム5との複合フィルムであつて

吸収剤9を充填する。そして、このインジケイターが食品等の包装中に入れられる。上記組成物を支持体に印刷し乾燥した状態では青色を呈し、これを単に無酸素状態においても水を含まないで無色にはならない。従つて、使用時にはこの印刷物6に水を与える必要がある。そのため、使用時に含水させるか、又は特殊な酸素吸収剤を使用し酸素との反応により遊離される水を支持体7等を適して印刷物6に浸透させる。後者の場合、本発明者等が特願昭52-73696号に開示した第一鉄化合物水和物、アルカリ化合物、亜硫酸塩水和物及びある種の添加物又はこれらに金属粉等を添加した混合物を酸素吸収剤として使用することが好ましい。

以下、本発明を実施例により詳しく説明する。
(実施例-1)

メチレンブルー塩酸塩 ($C_{16}H_{18}C_4N_3S \cdot 3H_2O$) 0.5gを蒸留水1000mlに溶解後約0.05gのハイドロサルファイトナトリウム ($Na_2S_2O_4$) を還元剤として添加し、これを化学実験用口紙

に十分含浸後、第1図に示した構成である50×50mmの包被体に充填し、下記実験を行った。

<実験>

15μの塩化ビニリデン塗工ナイロンフィルム3を除去し、十分酸素を供給して青色になったところで酸素吸収剤10個を酸素バリアー性包装袋に同封し、経時で色変化を観察したところ、約8時間で青色から無色へと変化し、以後約6ヶ月無色の状態が維持された。この10個の酸素吸収剤をそれぞれ1個づつ300mlの空気と共に150×200mm/mの包装袋に入れ、経時で包装内酸素濃度を測定した処、いずれも約10時間で1%以下の酸素濃度となり、該酸素吸収剤の能力は十分発揮出来たことが証明された。これとは別に、上記と同様に十分酸素に触れさせ青色になったところで、酸素吸収剤1個と空気300mlとを同様に同封したが、酸素濃度が約1%のところまで完全に青色が脱色され無色となった。更にこの時点で、包装袋(外装)にピン

特開昭54-48294(3)
ホールを作り、口紙の変色をチェックしたところ、約13時間で若干の青味を呈し、約18時間で完全に青色となった。13時間での包装内酸素濃度は約2.5%、18時間では約3.6%であった。

(実施例-2)

メチレンブルー塩酸塩0.5gを蒸留水1000mlに溶解後、約0.02gのL-アスコルビン酸を還元剤として添加し、これを20×30mm/mサイズのポリ-2-ヒドロキシエチルメタアクリレートフィルム500μ中に十分含浸させた後、第1図に示した構成例の50×50mm/mサイズの包被体に充填して密封し、塩化ビニリデン塗工ナイロンフィルム15μのみを剝離してから実施例1と同様な試験を行ったところ、全く同様な結果が得られた。又、このインジケターを利用して実際の食品包装テストをしたところ第1表の結果が得られた。又、この結果からガス充填包装への適用も十分可能であることが判明した。

第1表

直後	10時間後	1日後	10日後	30日後
インジケイターを酸素吸収剤、食パンと同封	1%以下 青色(-)	1%以下 無色(-)	1%以下 無色(-)	1%以下 無色(-)
インジケイターを食パンと同封	1%以下 青色(-)	1%以下 無色(-)	1%以下 無色(-)	1.3% 青色(+)
後N ₂ ガス充填包装	1%以下 青色(-)	1%以下 無色(-)	1%以下 無色(-)	1.6.8% 青色(+)
インジケイターを食パンと各気	2.1% 青色(-)	19.4% 青色(-)	18.2% 青色(+)	16.8% 青色(+)
包装				

(注) 数字(%)は包装内酸素濃度を示す
青色、無色はメチレンブルーの色を示す
(-)はカビが発生しないことを示す
(+)は若干のカビ発生を示す

実施例3

約50g/m²の和紙上にメチレンブルー、ハイドロサルファイト及びポリ-2-ヒドロキシエチルメタアクリレートの水溶液をグラビア印刷(塗布量約10g/m²)し、この印刷面の反対面に30μのポリエチレンを貼合せ、ポリエチレンに細孔加工した後第2図に示すような50×80mm/mの袋状に製袋した。この袋を酸素吸収剤収納袋に供した。酸素吸収剤として市販されていたハイドロサルファイトナトリウム系のケブロン約5gを上記収納袋に入れ密封したのち、十分な水を与えてからOPP(20μ)/エバー(17μ)/ポリエチレン(50μ)の150×200mm/mの袋に空気200ccと共に封入した。メチレンブルーの青色の変色を観察した処、約15時間で脱色が完了した。又この時の包装内酸素濃度は0.2%であった。

実施例4

実施例3と同様にして作製した第2図に示すような層構成の50×80mm/mの袋に硫酸第一

特開 昭54-482944

鉄水和物3g、水酸化カルシウム0.8g、亜硫酸ナトリウム水和物0.3g、活性炭0.1gの混合物を充填・密封し、その10サンプルをOPP(20μ)/エパール(17μ)/PE(50μ)150×200mm/mの包材で包装し、一方他の10サンプルは同様な包材に空気200ccと共に封入して経時で色変化を観察した。その結果は第2表の通りである。3ヶ月後(※)はそれぞれのサンプルにピンホールを作り更に色の変化を見たものである。また、下段の比較は酸素吸収剤を入れない上記袋を空気200ccと共に封入した場合である。

第 2 表
＜印刷面の経時による色変化＞

テストサンプル	経時	2時間後	5時間後	10時間後	1日 後	15日 後	1ヶ月 後	2ヶ月 後	3ヶ月 後	3ヶ月 後*
真空包装した場合	青色	青色	無色(脱色)	同左	同左	同左	同左	同左	同左	青色(13)
空気200ccと共に封入した場合	青色(約21)	青色	無色(0.3)	同左	同左	同左	同左	同左	同左	青色(15)
比較	青色	青色	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左

表中の()内の数字は包装中の酸素濃度(%)を示す。

以上のように真空包装したサンプルは全て5時間後に脱色し、この状態で3ヶ月^後まで変化なかった。3ヶ月後にピンホールを作り、空気を満たした瓶いずれも青色に発色した。又、空気200ccと共に封入したサンプルはいずれも10時間後に脱色し以後3ヶ月まで変化なかった。3ヶ月後同様ピンホールを作つた処、いずれも青色に発色した。更に真空包装したサンプルを用いて酸素吸収能力を調べるため空気200ccと共に封入し同様なテストを再び行つた処表の中段の結果と同様であつた。

実施例5

実施例3と同様なサンプルによつて食品の保存性とメチレンブルーの色変化を観察した処第3表の結果を得た。食品としてカステラ菓子及びバターピーナッツを選択し、それぞれカビの発生、過酸化物質を調査した。

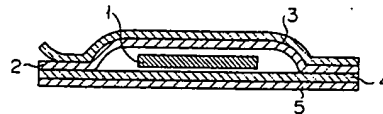
第 3 表

	酸 素 吸 収 剤	カビの発生又は過酸化物質及びメチレンブルーの色変化									
		直接	1日後	3日後	10日後	20日後	30日後	60日後	90日後	90日後	90日後
カステラ菓子	有	カビ有無	(20.9)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)
	無	メチレンブルー変色	青色	無色	無色	無色	無色	無色	無色	無色	無色
カステラ菓子	有	カビ有無	(20.9)	(19.8)	(19.5)	(13.8)	(12.7)	(10.1)	(3.6)	(2.0)	+
	無	メチレンブルー変色	青色	青色	青色	青色	青色	青色	青色	青色	青色
バターピーナッツ	有	カビ有無	(20.9)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)	(0.2)
	無	メチレンブルー変色	青色	無色	無色	無色	無色	無色	無色	無色	無色
バターピーナッツ	有	カビ有無	(20.9)	(19.8)	(19.5)	(13.8)	(12.7)	(10.1)	(3.6)	(2.0)	+
	無	メチレンブルー変色	青色	青色	青色	青色	青色	青色	青色	青色	青色

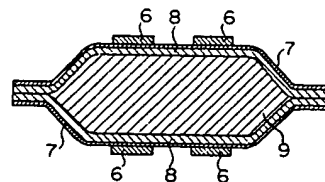
(注) ()内の数字は酸素濃度(%)を示す。
+ : カビ発生、- : カビ発生なし
保存条件 : 30℃で80% RH

特開 昭54-48294(5)

第 1 図



第 2 図



以上の通り十分酸素濃度が低い状態では無色を示し、同時に食品の鮮度が保持されていることが確認された。これに対し、青色の場合は酸素濃度が高く、徐々に食品の鮮度が低下していくことがわかる。

以上説明したように、本発明のインジケイターは酸素吸収剤の能力の有無及び食品等の包装内の酸素存在の有無を視覚的に容易に判別できるようにしたものである。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図及び第 2 図は本発明の酸素吸収剤能力判定用インジケイターの具体例を示す断面図である。

1 … インジケイター、2 … ガス透過性フィルム、3 … 水蒸気・ガス不透過性フィルム、6 … 酸素組成物の印刷物、7 … 和紙、8 … 開孔した樹脂フィルム、9 … 酸素吸収剤。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦

THIS PAGE BLANK (USPTO)